

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РАН

На правах рукописи

БОРИСОВА АЛЕКСАНДРА ОЛЕГОВНА

**ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЯХ ПО ДАННЫМ ПРЕЦИЗИОННЫХ
РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2012

Работа выполнена в Лаборатории рентгеноструктурных исследований Учреждения Российской академии наук Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Научный руководитель:

доктор химических наук

Лысенко Константин Александрович

Официальные оппоненты:

профессор, доктор химических наук

Вацадзе Сергей Зурабович

(Химический факультет

МГУ им. М.В. Ломоносова)

доктор химических наук

Фукин Георгий Константинович

(Учреждение Российской академии наук

Институт металлоорганической химии

им. Г.А. Разуваева РАН)

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической

химии им. Н.С. Курнакова

Защита диссертации состоится «29» февраля 2012 г. в 10.00 на заседании Диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Учреждении Российской академии наук Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат разослан 25 января 2012 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук

Т.А. Ларина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Хотя физическая природа химической связи вне зависимости от вовлеченных в нее атомов остается неизменной и, в равной мере, описывается одними и теми же уравнениями квантовой механики, в химической литературе ее эмпирически описывают достаточно большим числом «подтипов». Среди бесчисленного ряда «имен» фигурирует и «координационная связь», определения которой включают как ее описание в терминах донорно-акцепторных взаимодействий, так и, в более современном виде, как взаимодействие между кислотой Льюиса (металл) и основанием Бренстеда (лиганд). При этом единственным принципиальным отличием «координационной связи» от других типов является обязательная идентификация участников взаимодействия как металл и лиганд. С другой стороны, несмотря на отсутствие физически обоснованного определения, координационные связи характеризует ряд особенностей, которые диктуется, скорее, высокими координационными числами (КЧ) металлов по сравнению с другими элементами, высокой полярностью связей и, как результат, их относительно невысокой прочностью по сравнению со связями в органических соединениях. Для последних существует набор характеристических параметров, например, длины и поляризуемость связей и валентные углы, которые более или менее постоянны для связей одинаковой кратности, образованных заданными атомами. Для координационных связей такого набора не существует вообще: кроме природы взаимодействующих атомов на них оказывает влияние природа лиганда как целого, природа соседних лигандов, координационное число, спиновое состояние атома металла и другие факторы. Отсутствие универсальных методов, позволяющих численно описать прочность координационных связей, значительно затрудняет определение влияния тонких электронных эффектов и супрамолекулярной организации в растворе и кристалле на особенности химического связывания в комплексах.

При этом необходимо отметить, что координационные соединения привлекают постоянный интерес исследователей, обладая неоспоримым потенциалом для создания функциональных материалов с самыми различными свойствами, и активно применяются в самых различных областях, перечисление которых уже является излишним.

Для систематического исследования комплексов, особенно в кристаллическом состоянии, желательным иметь в своем арсенале метод оценки прочности координационных связей, который позволил бы проводить количественное сравнение связей между металлами и лигандами различной природы, а также оценивать влияние на них внутри- и межмолекулярных взаимодействий. В качестве такого метода был использован топологический анализ функции распределения электронной плотности ($\rho(\mathbf{r})$) в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» (АМ) [Р.Ф. Бейдер, *Атомы в молекулах: квантовая теория*. М.: Мир, 2001], позволяющий анализировать функцию $\rho(\mathbf{r})$, полученную как из прецизионного рентгеноструктурного эксперимента, так и из данных квантовой химии. Теория АМ успешно применялась для выявления связывающих взаимодействий среди всего набора межатомных контактов, а использование корреляции Эспиносы-Моллинса-Лекомта (ЭМЛ) [E. Espinosa et al. *Chem. Phys. Letts.*, **1998**, 285, 170] позволяло оценивать энергию некоторых типов взаимодействий на базе топологических характеристик $\rho(\mathbf{r})$.

Исходя из этого, систематические исследования $\rho(\mathbf{r})$, полученной по данным прецизионных рентгенодифракционных исследований, в широком ряду координационных и металлоорганических соединений (Рисунок 1), составляющих предмет данной диссертации, позволят не только изучить особенности химического связывания в них, но и расширить пределы применимости корреляции ЭМЛ для оценки энергии координационных связей. В свою очередь, использование корреляции ЭМЛ позволит описать тонкие эффекты химического связывания не только на качественном, но и количественном уровне, а также исследовать влияние кристаллической упаковки на характер распределения заряда в комплексах. *Данная методологическая задача определяет актуальность работы и составляет ее основную практическую значимость.*

Цели и задачи работы. На основе рентгенодифракционных данных при использовании топологического анализа $\rho(\mathbf{r})$ в рамках теории АМ:

-- оценить энергию различных координационных связей с использованием корреляции ЭМЛ и сопоставить полученные результаты с данными квантовохимических расчетов и физико-химических методов;

-- используя полученные данные, на количественном уровне изучить эффекты взаимного влияния лигандов в комплексах и определить роль слабых

межмолекулярных взаимодействий в формировании их молекулярной и кристаллической структуры.

Объекты исследования: ряд кристаллов координационных и металлоорганических соединений с лигандами различной природы, а именно, (трифенилфосфин)золото хлорид (**1**), димерный комплекс цинка с пиридином и гидроксibenзилиденаминофенолом (**2**), пиридин-гидроксibenзоатный комплекс кадмия (**3**), гидроксигерматран (**4**), аминокислородофосфоратные комплексы палладия (**5a, 5b**), рутеноцен (**6**), цимантрен (**7**) и сольватоморфы борзамещенного титаноцен гидроксид-хлорида (**8a-8d**), см. Рисунок 1.

Методы исследования: низкотемпературные и прецизионные рентгеноструктурные исследования (РСИ), мультипольное уточнение для описания экспериментальной функции распределения электронной плотности; квантовохимические расчеты изолированных молекул и кластеров; топологический анализ экспериментальных и теоретических функций распределения электронной плотности в рамках теории Р.Ф. Бейдера «Атомы в молекулах».

Научная новизна полученных результатов. На основании данных прецизионного рентгеноструктурного анализа и квантовохимических расчетов различных комплексов показана применимость корреляции ЭМЛ для оценки прочности координационных связей и влияния на данные связи различных внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Обоснованность данного подхода подтверждена сравнением с независимыми расчетными и физико-химическими данными об энергии связей. Его использование позволило всесторонне изучить химические связи Au-P, Zn-O, Zn-N, Cd-O, Cd-N, Ge-O, Ge-N, Pd-N, Ru-Cp, Mn-Cp, Mn-O, Ti-Cp, Ti-O, Ti-Cl, а также взаимодействия Ru...H, Pd...H и выделить вклад каждого взаимодействия в стабилизацию системы.

Полученные нами данные позволили исследовать роль взаимного влияния лигандов, а также эффектов специфической и неспецифической сольватации в формировании структуры комплексов. В частности, показано, что эффекты взаимного влияния лигандов вызывают альтернирование зарядов и длин связей в циклопентадиенильном лиганде цимантрена, а в случае титаноценгидроксилхлорида приводят к изменению типа координации π -лиганда. Установлено, что даже слабые невалентные взаимодействия, такие как M...H, могут определять динамические

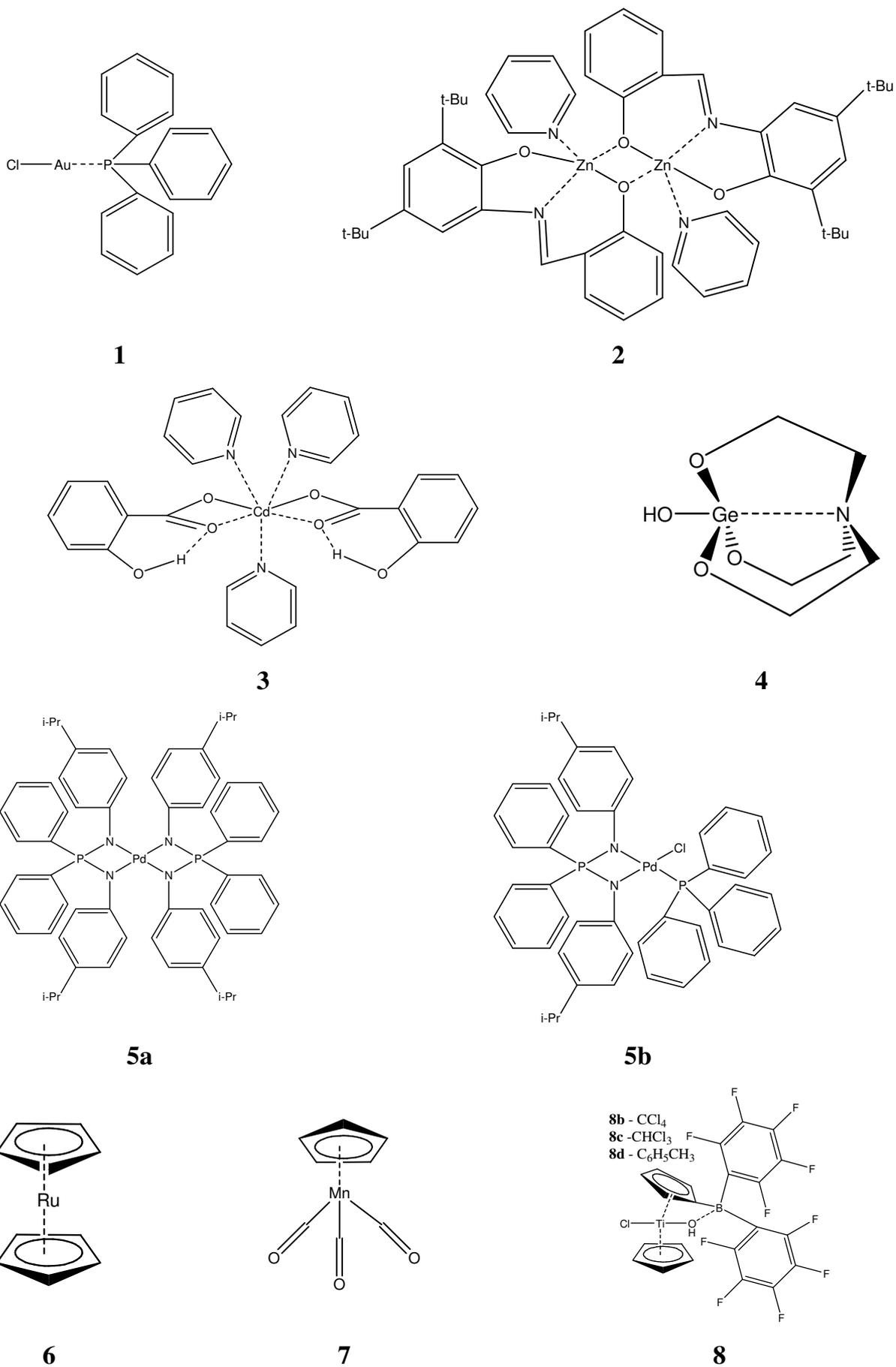


Рисунок 1. Соединения, исследованные в диссертационной работе.

характеристики металлоценов в кристалле, а также конформацию стереохимически нежестких металациклов.

Апробация работы. Основные материалы работы были представлены на международной конференции “5th European Charge Density Meeting in Conjunction with DFG 1178 annual meeting” (Gravedona, Italy, 2008), Молодежном конкурсе на лучшую научно-исследовательскую работу ИНЭОС РАН (2008 год), международной конференции “Electronic Structure: Principals and Applications” (Oviedo, Spain, 2010), VI Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2011 год), XXII Конгрессе международного союза кристаллографов (Madrid, Spain, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в ведущих российских и международных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, восьми разделов обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Текст диссертации изложен на 153 страницах, содержит 84 рисунка и 20 таблиц. Список литературы включает 169 наименований.

Автор выражает глубокую признательность д.х.н. В.П. Дядченко (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), к.х.н. Д.А. Гарновскому (НИИФХО, г. Ростов), д.х.н. В.Г. Лахтину (ГНИИХТЭОС), к.х.н. А.М. Кальсину (ИНЭОС РАН), к.х.н. Д.С. Перекалину (ИНЭОС РАН), д.х.н. Ю.В. Торубаеву (ИОНХ РАН), д.х.н. В.Б. Шуру (ИНЭОС РАН), за предоставленные образцы монокристаллов высокого качества; к.х.н. А.А. Корлюкову (ИНЭОС РАН) за проведение расчетов кристалла $\text{AuCl}\cdot\text{PPh}_3$ и ассоциатов $\text{Ge}(\text{OH})(\text{CH}_2)_6\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также к.х.н. Ю.В. Нелюбиной и к.х.н. Д.С. Перекалину за помощь в подготовке работы и плодотворные дискуссии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обозначена актуальность работы, поставлены цели и задачи исследования, указаны научная новизна и практическая значимость работы.

В обзоре литературы (глава 1) кратко описаны методы и подходы к анализу функции распределения электронной плотности ($\rho(\mathbf{r})$). Наибольшее внимание уделено теории АМ. Рассмотрен вопрос классификации взаимодействий в рамках данной теории на основе значений лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и локальной

плотности энергии $h_e(\mathbf{r})$ в критической точке связи КТ(3,-1). Показано, что фактически все координационные связи относятся к взаимодействиям промежуточного типа, для которых $\nabla^2\rho(\mathbf{r})>0$, $h_e(\mathbf{r})<0$. Описаны подходы к оценке энергии взаимодействий на основе полуколичественной корреляции ЭМЛ, связывающей энергию взаимодействия (E_{int}) со значением плотности потенциальной энергии ($v(\mathbf{r})$) в соответствующей связи КТ(3,-1). Представлены примеры применения корреляции ЭМЛ для полуколичественной и количественной оценки энергии слабых невалентных взаимодействий типа закрытых оболочек, а также прочных водородных связей, которые относятся к взаимодействиям промежуточного типа. Рассмотрены работы, посвященные применению анализа распределения электронной плотности и теории АМ для исследования координационных соединений с различными типами взаимодействий металл-лиганд.

Глава 2. Обсуждение результатов

2.1 Оценка энергии диссоциации донорно-акцепторного комплекса AuCl·PPh₃

Чтобы проверить применимость корреляции ЭМЛ для оценки энергии координационных связей, мы провели прецизионное РСИ комплекса AuCl·PPh₃ (**1**), для которого из литературных данных можно оценить энергию диссоциации. Стоит отметить, что прецизионные РСИ для такого тяжелого элемента, как золото, проводились впервые, поэтому для дополнительного подтверждения достоверности полученных из эксперимента данных о функции $\rho(\mathbf{r})$ был проведен расчет кристалла методом PBE (базис плоских волн (PW), максимальная кинетическая энергия – 400 эВ) с использованием программы VASP. Результаты расчета PW-PBE и РСИ хорошо согласуются друг с другом (Таблица 1).

Связь	d, Å (РСИ)	d, Å (PW-PBE)
Au-P	2.2313(4)	2.253
Au-Cl	2.2903(4)	2.319
Атом	Q, e (РСИ)	Q, e (PW-PBE)
Au	0.003	0.045
Cl	-0.963	-0.782

Таблица 1. Длины связей и заряды атомов (Q) в кристалле **1**.

В кристалле **1** связи Au-Cl ($\rho(\mathbf{r}) = 0.70 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 7.30 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0404 \text{ a.e.}$) и Au-P ($\rho(\mathbf{r}) = 0.84 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 1.25 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0858 \text{ a.e.}$) отвечают промежуточному типу по классификации АМ и характеризуются значимым ковалентным вкладом. На трехмерной карте распределения функции локализации электронов (ELF, Рисунок 1) в области

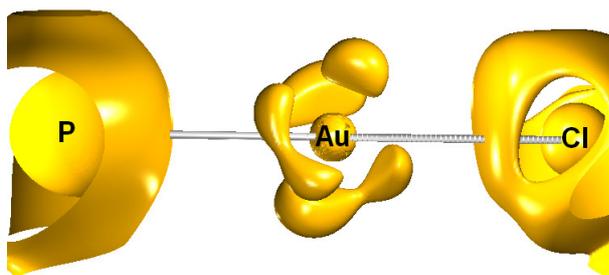


Рисунок 2. Трехмерное распределение ELF в области атомов Au, P и Cl в кристалле 1.

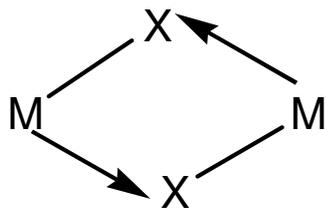
атомов Au, Cl и P можно выделить максимумы, соответствующие неподеленным электронным парам (Lp) атомов хлора и фосфора и *d*-орбиталям атома золота. Исходя из их взаимного расположения, можно утверждать, что связи Au-Cl и Au-P образуются по принципу «пара» (накопление электронной плотности в области лигандов) на «дырку» (ее разряжение в области атома золота). В кристалле AuCl·PPh₃ (согласно локализованным КТ(3,-1)) наблюдаются только слабые взаимодействия типа закрытых оболочек C...C, C...H, H...H, H...Cl, Au...H и Au...C с энергией, не превышающей 2 ккал/моль. Очевидно, что межмолекулярные взаимодействия такой силы практически не влияют на распределение заряда внутри молекулы. Близкий к нулю заряд атома золота (Таблица 1) частично объясняет его склонность к образованию связей Au-Au (т.н. ауофильных взаимодействий). Перенос заряда с PPh₃ на AuCl составляет 0.96 е по экспериментальным данным и 0.74 е по данным PW-РВЕ расчета. Энергия связи Au-P, оцененная из корреляции ЭМЛ, равна 57.9 (РСИ) и 59.8 ккал/моль (PW-РВЕ). Эта величина близка к энергии гомолитической диссоциации комплексов MeAu·PPh₃ и AuCl·PH₃, составляющей 58.9 и 53.2 ккал/моль по данным расчетов LCGTO-LDF [O.D. Häberlen et al., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 4970] и MP2 [P. Schwerdtfeger et al., *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1334]. Фортман (G.C. Fortman) с соавторами [*Organometallics*, **2010**, 29, 4579] использовали полученную нами оценку для определения абсолютной энтальпии диссоциации связей Au-P и Au-S.

Таким образом, как показывают наши данные, а также более поздние работы по изучению $\rho(\mathbf{r})$ в кристаллах комплексов металлов (например, К.А. Lyssenko, *Mend. Commun.*, **2012**, 22, 1; G.K. Fukin et al., *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 8271), использование корреляции ЭМЛ позволяет с высокой точностью оценивать энергию даже очень прочных координационных связей. Так как ранее была показана применимость данного подхода в случае ряда более слабых взаимодействий, далее мы будем использовать оценку энергии в рамках ЭМЛ для сравнения вкладов

координационных связей и слабых взаимодействий в формировании молекулярной и кристаллической структуры комплексов.

2.2 Характер взаимодействия металл-мостиковый лиганд в биядерном комплексе цинка

В биядерных комплексах с мостиковыми лигандами формальное отличие механизма образования двух пар связей М-Х - обменный или дативный - во фрагменте $M_2(\mu-X)_2$ традиционно служит объяснением различий в их длинах. Возможность оценки энергии прочных координационных связей позволяет рассмотреть энергетический аспект этих двух механизмов,



что было проделано нами на примере бис(пиридин)-бис(μ_2 -(2-оксибензилиден)амино)-4,6-ди(трет-бутил)фенолята дицинка (II) (**2**) (Рисунок 3). В кристалле **2** длины связей цинк-кислород варьируются в достаточно широком диапазоне: Zn(1)-O(1) 2.0011(5) Å, Zn(1)-O(1A) 2.0933(5) Å, Zn(1)-O(2) 1.9851(5) Å. Неэквивалентность связей Zn-O во фрагменте $Zn_2(\mu-O)_2$ проявляется в их энергиях и топологических параметрах: 25.5 ккал/моль для Zn(1)-O(1A) ($\rho(\mathbf{r}) = 0.43 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 6.60 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0063 \text{ a.e.}$) и 35.7 ккал/моль для связи Zn(1)-O(1) ($\rho(\mathbf{r}) = 0.53 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 8.99 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0104 \text{ a.e.}$), которая на 0.1 Å короче. Для сравнения, энергия самой короткой связи Zn(1)-O(2) ($\rho(\mathbf{r}) = 0.55 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 9.03 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0120 \text{ a.e.}$) – 37.0 ккал/моль. Наблюдаемую неэквивалентность этих связей нельзя связать с эффектами кристаллической упаковки, так как она образована достаточно слабыми (<2.3 ккал/моль) стекинг-взаимодействиями и С-Н...л контактами. Самое прочное невалентное взаимодействие в кристалле - внутримолекулярный контакт С(4)-Н(4)...О(2) (3.2 ккал/моль) – может отчасти влиять на связь Zn(1)-O(2), однако не затрагивает

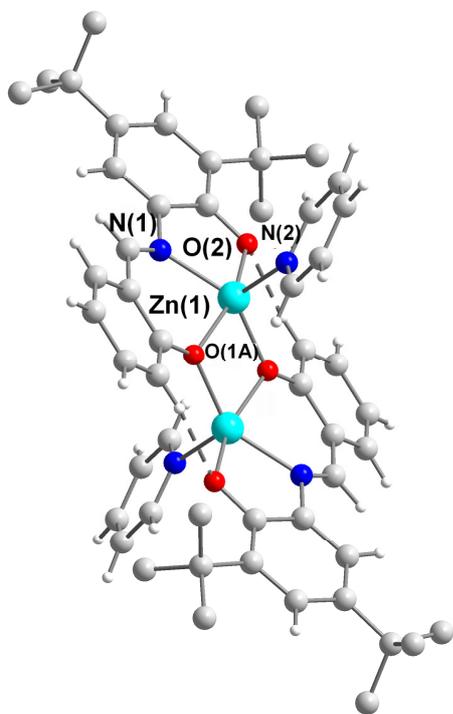


Рисунок 3. Общий вид комплекса **2**.

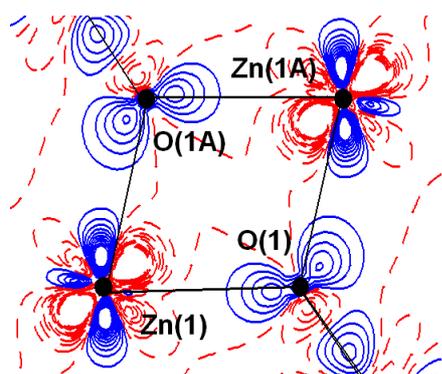


Рисунок 4. Распределение ДЭП во фрагменте Zn_2O_2 в кристалле **2**.

расположением максимумов $\rho(\mathbf{r})$, которые можно отнести к d -орбиталям атома металла, и Lp атома кислорода O(1). Из карты деформационной электронной плотности (ДЭП) во фрагменте Zn_2O_2 (Рисунок 4) видно, что ее распределение для более слабой связи Zn(1)-O(1A) можно описать как «пара на пару», а для более прочной Zn(1)-O(1) – как «пара на дырку», что типично для связей переходных металлов с лигандами. Аналогичная картина наблюдается и для распределения $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и ELF.

Энергию связей Zn-O в **2** невозможно напрямую связать с термодимическими данными. Однако энергию связей Zn-N с пиридином (2.0779(5)-2.0981(6) Å) можно сопоставить с известной из литературы энергией связи в порфириновых комплексах цинка [R. Pation et al., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9332]. Она составляет 38.3 ккал/моль, что близко к среднему значению в **2**, равному 32.2 ккал/моль.

Следовательно, в комплексах, аналогичных **2** (можно предположить, что и в карбоксилатных комплексах), разделение связей металл-лиганд на образованные по обменному и дативному механизму условно, а их прочность определяется предпочтительной ориентацией орбиталей атома металла и неподеленных электронных пар мостикового атома, на которую, в свою очередь, оказывает влияние целый ряд факторов. Именно поэтому в структурах биядерных комплексов вариация связей во фрагменте $M_2(\mu-X)_2$ наблюдается далеко не всегда.

2.3 Координационные связи в комплексах с высоким координационным числом

Как известно, увеличение КЧ приводит к уменьшению прочности связывания металл-лиганд одного и того же типа. Соответственно, эти связи становятся более лабильными, то есть для них должно более явно проявляться влияние таких факторов,

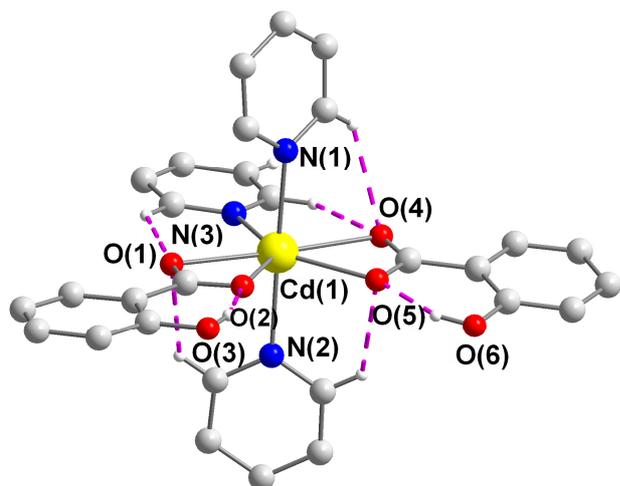


Рисунок 5. Водородные связи и С-Н...О контакты в комплексе **3**.

связывающие бензоатные атомы кислорода с атомами водорода гидроксильных групп ($O...O$ 2.544(1)-2.572(1) Å, \angle $\sim 150^\circ$), а также внутримолекулярные С-Н...О контакты этих же атомов кислорода с атомами водорода пиридиновых заместителей ($H...O \sim 2.3$ -2.5 Å), см. Рисунок 5. Длины связей Cd-O варьируются в довольно широком диапазоне (2.3490(8)-2.5191(9) Å). Логично предположить, что связи О-Н...О определяют распределение длин связей Cd-O как в кристалле, так и в газовой фазе. Действительно, расчет PBE0/DGDZVP изолированной молекулы комплекса **3** показал, что наиболее короткие расстояния Cd-O (2.386-2.393 Å) наблюдаются для Н-связанных атомов O(2) и O(5), тогда как две другие Cd-O связи заметно длиннее (2.478-2.488 Å). В кристалле **3** также выделяются две короткие (2.3490(8)-2.3869(9) Å) и две длинные (~ 2.51 Å) Cd-O связи, однако в этом случае более короткими являются связи металла не с атомами O(2) и O(5), а с O(1) и O(5). Таким образом, наблюдаемое в кристалле распределение длин связей Cd-O не укладывается в простую модель влияния внутримолекулярных Н-связей. Это подтверждает и расчет модельного производного **3b**, не содержащего гидроксильных групп, в котором укорочение связей Cd-O наблюдается для атомов O(2) и O(5) (2.368 против 2.512 Å).

Более того, в соединениях, содержащих фрагмент $CdPu_3(COO)_2$, по данным Кембриджской базы структурных данных (КБСД) также нельзя выделить какой-либо четкой тенденции в распределении длин связей Cd-O, что не позволяет предположить определяющего влияния на них структурного транс-эффекта.

как структурный транс-эффект, слабые внутримолекулярные взаимодействия, эффекты специфической и неспецифической сольватации. Мы попытались оценить влияние каждого из этих факторов на структуру трис(пиридин)-бис(о-гидроксibenзоато)-кадмия(II) (**3**), где КЧ атома кадмия равно 7. В кристалле **3** в первой координационной сфере кадмия существенную роль играют прочные внутримолекулярные Н-связи,

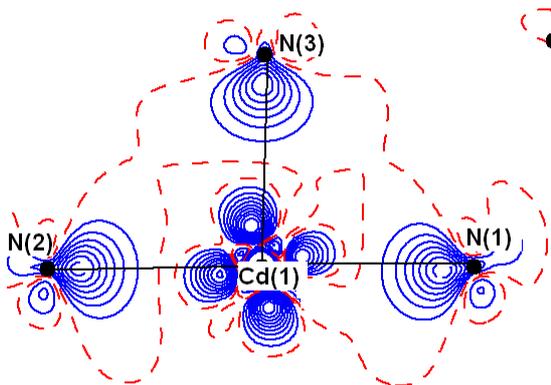


Рисунок 6. Распределение ДЭП в плоскости Cd(1)N(1)N(3) в кристалле **3**.

Анализ карт ДЭП в областях связей металл-лиганд (Рисунок 6) показал, что все связи Cd-N и Cd-O в **3** с точки зрения взаимного расположения Lp атомов O и N и d-орбиталей атома металла относятся к типу «пара на пару» (как более слабая мостиковая связь Zn-O в **2**), что может указывать на их меньшую прочность. При этом в отличие от связей цинк-лиганд в **2**, относящихся к промежуточному

типу взаимодействий по классификации АМ, связи Cd(1)-O(2) и Cd(1)-O(4) в кристалле **3** являются взаимодействиями типа закрытых оболочек ($\rho(\mathbf{r}) = 0.23 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 3.38 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = 0.0013 \text{ а.е.}$ и $\rho(\mathbf{r}) = 0.22 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2.87 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = 0.0005 \text{ а.е.}$ соответственно), и лишь наиболее короткие связи Cd(1)-O(1) и Cd(1)-O(5) характеризуются незначительными отрицательными значениями $h_e(\mathbf{r})$ (по данным РСИ для них, соответственно, $\rho(\mathbf{r}) = 0.28 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 4.12 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0001 \text{ а.е.}$ и $\rho(\mathbf{r}) = 0.29 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 4.30 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0008 \text{ а.е.}$). При этом связи Cd-N ($d \sim 2.358 \text{ \AA}$, $\rho(\mathbf{r}) \sim 0.37 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \sim 4.77 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) \sim -0.006 \text{ а.е.}$) и O-H...O (O...O $\sim 2.56 \text{ \AA}$, $\rho(\mathbf{r}) \sim 0.36 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \sim 5.21 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) \sim -0.006 \text{ а.е.}$) в кристалле **3** также относятся к взаимодействиям промежуточного типа. На основании этого можно заключить, что, по-видимому, две связи Cd-O в комплексе **3** слабее внутримолекулярных водородных связей O-H...O. Действительно, энергия водородных связей O(3)-H(3O)...O(2) и O(6)-H(6O)...O(5) составляет 18.2 и 20.3 ккал/моль соответственно, что заметно выше, чем энергия связей Cd-O (9-14 ккал/моль). Полученные значения энергии связей Cd-O можно косвенно сравнить с доступными в литературе термодимическими данными для комплексов $\text{CdX}_2 \cdot n\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n = 1, 2, 3; \text{L} = \text{органическое основание, содержащее CO или PO группы}$) [A.P. Chagas et al., *Polyhedron* **1989**, 8, 1093]. Экстраполируя их к КЧ = 7, получим энергию связи Cd-O $\sim 8 \text{ ккал/моль}$, что близко к оцененным с помощью корреляции ЭМЛ значениям.

Стоит отметить, что суммарная энергия водородных связей (38.5 ккал/моль) и всех взаимодействий C-H...O (9.3 ккал/моль) составляет половину общей энергии связей металл-лиганд в **3** (104.0 ккал/моль). Полученные результаты показывают, что

в комплексах металлов с высоким КЧ невалентные взаимодействия (Н-связи) в шкале энергии занимают почти то же место, что и координационные связи, что затрудняет идентификацию решающего фактора, определяющего геометрию системы.

2.4 Взаимодействия металл-лиганд в соединениях с расширенной координационной сферой

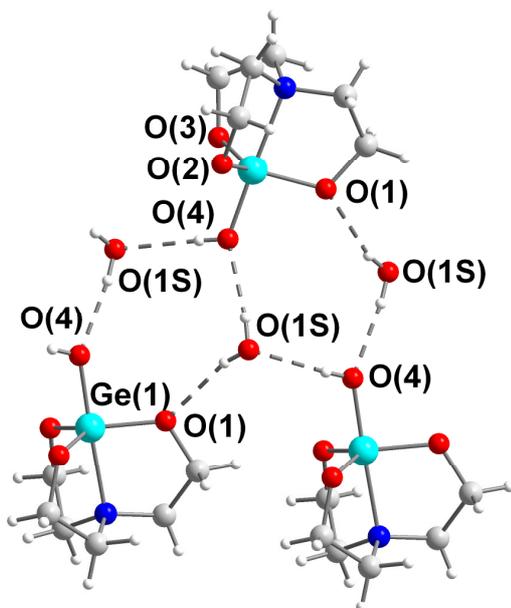


Рисунок 7. Система Н-связей в кристалле 4.

Если в кристалле 3 длины координационных связей при переходе от кристалла к газовой фазе менялись незначительно, то в соединениях с расширенной координационной сферой (так называемых гипервалентных соединениях) полярность среды может оказывать заметное влияние на их прочность. К таким соединениям относятся донорно-акцепторные комплексы бора и гипервалентные соединения кремния и германия, такие как атраны. Мы исследовали проблему структурной нежесткости таких систем на примере модельного комплекса германия –

гидрата 1-гидроксигерматрана 4 (Рисунок 7), в котором реализуется трансаннулярное взаимодействие между атомом азота и формально четырехвалентным атомом германия, которое можно описать как 3с-4е взаимодействие во фрагменте N(1)Ge(1)O(4). Связь Ge-N в кристалле ($2.1549(9) \text{ \AA}$, $\rho(\mathbf{r}) = 0.58 \text{ e\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2.28 \text{ e\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0405 \text{ a.e.}$; $E_{\text{int}} 32.8 \text{ ккал/моль}$) существенно укорочена (на 0.17 \AA) по сравнению с изолированной молекулой (расчет PBE0/6-311G(d,p)). Наблюдаемое в кристалле укорочение связи Ge-N может быть обусловлено как общим повышением полярности среды, так и наличием сольватной молекулы воды, образующей нескольких прочных водородных связей с экваториальными и аксиальными атомами кислорода ($\text{O}\dots\text{O} \sim 2.82 \text{ \AA}$) Молекулы воды могут оказывать влияние на геометрию 4 не только за счет взаимодействия с OH-группой, вовлеченной в 3с-4е связывание, но и за счет их влияния на возможные стереоэлектронные взаимодействия (СЭВ):

$n(\text{O}(4)) \rightarrow \sigma_{\text{Ge}(1)-\text{O}(1)}^*$, $n(\text{O}(1)) \rightarrow \sigma_{\text{Ge}(1)-\text{O}(2)}^*$, $n(\text{O}(4)) \rightarrow \sigma_{\text{Ge}(1)-\text{N}(1)}^*$ и симметрически аналогичные им.

Чтобы проанализировать влияние различных факторов кристаллической упаковки на прочность трансаннулярного взаимодействия, мы провели моделирование ближайшего координационного окружения молекулы герматранола-1 в рамках PBE0/6-311G(d,p) расчета. К изолированной молекуле герматранола мы одну за другой добавляли молекулы воды до достижения экспериментальной геометрии, что удалось в случае системы с шестью молекулами воды (расстояние Ge-N 2.153 Å). Однако длина трансаннулярного взаимодействия существенно изменяется по сравнению с газовой фазой уже в ассоциате с тремя молекулами воды: от 2.325 до 2.234 Å. Таким образом, определяющую роль в упрочнении связи в кристалле, скорее всего, играют не водородные связи как таковые, а общее изменение полярности среды. Чтобы подтвердить это, мы провели расчет изолированной молекулы 1-герматранола с учетом полярности среды в рамках SCRF. В данной модели длина трансаннулярного взаимодействия (2.190 Å) неплохо воспроизводила экспериментальное значение.

Следует отметить, что во всех моделях заряды атомов германия и азота также не меняются и равны 2.34 и 1.11 e (с точностью до 0.01 e) соответственно. Таким образом, изменение прочности связи не сопровождается заметным переносом заряда, и именно полярность среды, а не эффекты специфической сольватации, определяет прочность трансаннулярного взаимодействия между атомами германия и азота. Его энергия меняется с 32.8 ккал/моль в кристалле до 16.6 ккал/моль в газовой фазе (27 ккал/моль в приближении SCRF). Следовательно, высокая лабильность характерна для координационных связей не только типа закрытых оболочек (см. 3), но промежуточного типа, таких как Ge-N в 4.

Связи Ge-O гораздо прочнее: энергия экваториальных связей (1.7968(9)-1.7977(9) Å, $\rho(\mathbf{r}) = 0.92-1.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 9.62-10.86 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0697-0.0907 \text{ а.е.}$) равна 82.8 ккал/моль, а аксиальной (1.7819(9) Å, $\rho(\mathbf{r}) = 1.23 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 2.04 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.1621 \text{ а.е.}$) – 108.3 ккал/моль. Хотя две Lp атома O(4) лежат почти антиперипланарно атомам O(2) и O(3), ожидаемой вариации длин соответствующих связей Ge-O за счет СЭВ не происходит. В кристалле отчасти это может быть вызвано

вовлечением одной из Lp атома O(4) в Н-связь с молекулой воды O(1S)-H(1SB)...O(4) (O...O 2.777(2) Å, 9.6 ккал/моль). С другой стороны, экваториальный атом кислорода O(1) также вовлечен в Н-связь O(1S)-H(1SA)...O(1) (O...O 2.886(1) Å, 7.3 ккал/моль), однако и это не приводит к изменению длины связи Ge(1)-O(1). Анализ геометрии изолированной молекулы **4** показал отсутствие значимых стереоэлектронных эффектов и в отсутствие водородных связей: длина связи Ge(1)-O(4) уменьшилась на 0.02 Å, а длины экваториальных связей Ge-O практически не изменились (в пределах 0.01 Å), несмотря на то, что значительное изменение прочности связи Ge(1)-N(1) должно было бы заметно поляризовать связи Ge-O. Эта тенденция сохраняется и в расчетах модельных ассоциатов с водой: длины связей Ge-O меняются не более чем на 0.02 Å. При этом Н-связывание оказывает влияние на заряды атомов кислорода: в кристалле **4** заряд атома O(1), являющегося акцептором Н-связи, заметно выше (1.17 e против ~0.97 e), а в модельных системах, где влияние Н-связей выравнено, заряды различаются не более чем на 0.02 e.

Таким образом, и связь Ge-N, и связи Ge-O в гипервалентном комплексе **4**, в отличие от комплекса **3** с высоким КЧ, нечувствительны к эффектам специфической сольватации. Прочность взаимодействия Ge-N определяется полярностью среды, а на связи Ge-O, возможно, оказывают незначительное влияние стереоэлектронные эффекты, отчасти компенсирующие возможное влияние межмолекулярных водородных связей. Стоит также отметить, что корреляция ЭМЛ предоставляет уникальную возможность оценить энергию каждой отдельной связи в атране, тогда как из-за строения «клетки» это невозможно сделать с использованием других методов.

2.5 Роль взаимодействий металл-водород в стабилизации конформации в аминоклинофосфоратных комплексах палладия

Не только прочные межатомные взаимодействия, но и боолее слабые контакты, в частности, металл-водород, могут оказывать значительное влияние на молекулярную структуру комплексов. Так, величину изгиба четырехчленного металлацикла в аминоклинофосфоратных комплексах палладия пытались связать как с эффектами сопряжения в металлацикле, так и с наличием внутримолекулярного

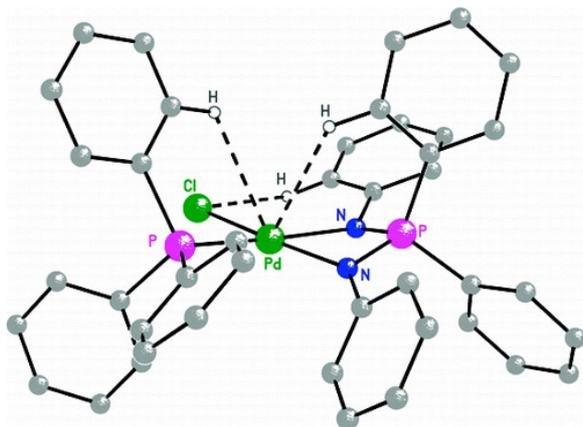


Рисунок 8. Контакты Pd...N в комплексе **5b**.

взаимодействия Pd...P. Однако проведенные нами исследования подобных комплексов, в частности, $\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NC}_6\text{H}_4i\text{-Pr-}p)_2\}_2$ (**5a**) и $\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NC}_6\text{H}_4i\text{-Pr-}p)_2\}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (**5b**), показали, что в них нет дополнительного взаимодействия Pd...P и значимого сопряжения в металлацикле. Связи Pd-N в кристалле **5a**, для которого было проведено прецизионное РСИ, достаточно прочные: их

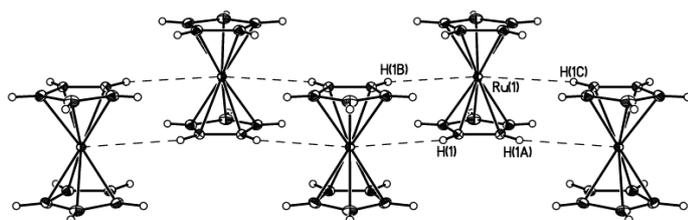
длина - 2.0609(5) Å и 2.0621(5) Å, а энергия – 60.4 и 55.2 ккал/моль для Pd(1)-N(1) и Pd(1)-N(2) соответственно. По топологическим параметрам ($\rho(\mathbf{r}) = 0.77 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 10.60 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0413 \text{ a.e.}$ и $\rho(\mathbf{r}) = 0.72 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 10.72 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0312 \text{ a.e.}$) обе они относятся к взаимодействиям промежуточного типа. Заметные различия в энергии связей Pd-N при их сходной длине могут быть вызваны различной степенью пирамидализации атомов азота в **5a**: выход атома N(1) из соответствующей плоскости PdPC составляет 0.016(4) Å, а N(2) – 0.323(3) Å. В структуре **5b** отсутствуют межмолекулярные контакты заметной силы (контакты H...H и C...H в кристалле **5a** аналогичны таковым в структуре **5b** и их энергия не превышает 1 ккал/моль), однако выделяются слабые внутримолекулярные взаимодействия двух типов: C(23)-H(23)...Cl(1) (H...Cl 2.53 Å, $\text{CHCl } 140^\circ$) и C-H...Pd (H(42A)...Pd и H(6A)...Pd ~ 2.87 Å, $\text{CHPd } 118^\circ$ и 130° , соответственно), см. Рисунок 8. Согласно данным прецизионного РСИ комплекса палладия [S.Z. Vatsadze et al. *Organometallics* **2009**, *28*, 1027], энергия более длинных контактов C-H...Cl-Pd (H...Cl 2.72 Å, $\text{CHCl } 112^\circ$) составляет 1.4-2.1 ккал/моль. Это значение можно считать нижней границей энергии контакта C-H...Cl в молекуле **5b**. Энергия аналогичных контактов (Pd(1)...H(10A)

2.76 Å, угол C(10)H(10A)Pd 144°) в молекуле **5a** составила 0.8 ккал/моль. При этом в молекуле **5b** оба атома фосфора (P(1) и P(2)) выходят из плоскости Pd(1)Cl(1)N(1)N(2) в направлении соответствующих Pd...H контактам C-H групп на 0.42 Å и 0.20 Å соответственно.

Таким образом, метallocикл в аминокислородофосфоратных комплексах палладия является достаточно гибким, и его конформацию преимущественно определяют слабые невалентные взаимодействия с энергией порядка 1-3 ккал/моль.

2.6 Роль взаимодействий M...H в упорядочении металлоценов в кристалле

Слабые невалентные взаимодействия могут не только стабилизировать определенную конформацию комплекса, но и определять динамические характеристики молекулы в кристалле. Так, упорядоченность молекул в кристаллах металлоценов традиционно связывают с взаимодействиями H...H (расстояния для



межмолекулярных контактов M...H в них заметно больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов).

Ферроцен (Cr₂Fe) кристаллизуется в трех

Рисунок 9. Ru...H-связанные цепи в кристалле **6**.

полиморфных модификациях, и лишь

одна из них – ромбическая – упорядочена во всем диапазоне температур. Рутеноцен и осмоцен, в которых внутримолекулярное расстояние Cr...Cr значительно выше (3.61 и 3.66 Å против 3.31 Å), изоструктурны ромбическому полиморфу Cr₂Fe. При этом во всех трех структурах наблюдается схожий структурный мотив со ступенчатым расположением молекул комплекса и параллельной ориентацией Cr колец (см. Рисунок 9). По данным КБСД, подобная кристаллическая упаковка с контактами M...H в диапазоне 3.1-3.3 Å характерна практически для всех производных рутеноцена (**6**), в отличие от ферроцена.

Чтобы выяснить, являются ли подобные контакты металл-водород в рутеноцене и его производных связывающими, мы провели прецизионное РСИ кристалла **6**. Различия в расстояниях Cr...Cr в Cr₂Fe и Cr₂Ru проявляются в топологии ρ(**r**) как в кристалле, так и в изолированной молекуле (расчет TZVP/6-311G*): из-за очень короткого расстояния между точками (3,+3) клетки и (3,+1) π-

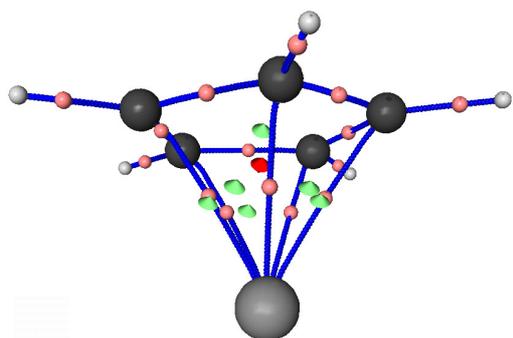


Рисунок 10. Молекулярный граф **6**: КТ (3,-1) – розовые точки, (3,+1) – зеленые точки и (3,+3) – красная точка

лиганда в Cr_2Fe нельзя локализовать КТ(3,+3) для полиэдров MC_5 . В Cr_2Ru с ростом расстояния $\text{Cr}\dots\text{Cr}$ расстояние между точками увеличивается, и их удается успешно локализовать (см. Рисунок 10). В обоих комплексах связывание металл-Ср соответствует η^5 типу координации. Все взаимодействия $\text{Ru}-\text{C}$ – промежуточного типа: $\rho(\mathbf{r}) \sim 0.58 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \sim 6.53 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) \sim -0.0249 \text{ а.е.}$ Суммарная энергия

связывания между атомом металла и ароматическими кольцами равна 345.1, 366.6 и 343.9 ккал/моль для Cr_2Ru (DFT и РСИ) и Cr_2Fe (DFT), соответственно. По наблюдаемой тенденции полученные значения неплохо согласуются с величинами энтальпии гетеролитической диссоциации [M.J. Mayor-Lopez and J. Weber, *Chem. Phys.Letts*, 1997, **281**, 226]: 684 для Cr_2Ru и 635 ккал/моль для Cr_2Fe . Следует отметить, что энтальпию гетеролитической диссоциации металлоценов нельзя рассматривать в качестве энергии связей $\text{M}-\text{Cp}$: из-за значительного переноса заряда (заряда железа в Cr_2Fe равен 0.79 e) она может служить лишь ее опосредованной оценкой. Более того, энергии отрыва первого и второго кольца различаются на порядок.

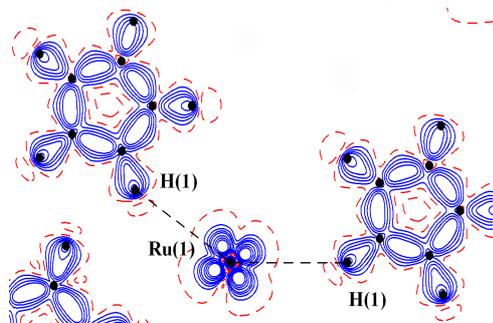


Рисунок 11. Распределение ДЭП в области контактов $\text{Ru}\dots\text{H}$ в **6**.

Проведенный нами топологический анализ $\rho(\mathbf{r})$ в кристалле **6** показал наличие взаимодействия $\text{Ru}(1)\dots\text{H}(1)$ ($\text{Ru}\dots\text{H}$ 3.188 \AA , $\text{Ru}\dots\text{H}-\text{C}$ 145.4°), объединяющего молекулы в

цепи. Как видно из распределения ДЭП (Рисунок 11), атом водорода направлен в область накопления электронной плотности, которое можно связать с d -орбиталью атома рутения e_{2g} . Топологические параметры этого контакта ($\rho(\mathbf{r}) = 0.03 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0.15 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = 1.66 \cdot 10^{-4} \text{ а.е.}$) характеризуют его как слабое взаимодействие типа закрытых оболочек, а его энергия, оцененная по корреляции ЭМЛ, составляет лишь 0.4 ккал/моль. Хотя последнее значение невелико, каждая молекула Cr_2Ru образует четыре таких контакта, и их общая энергия составляет 1.6 ккал/моль на молекулу. Для

рутеноцена это достаточно значимая величина: его энтальпия сублимации составляет всего 19.4 ккал/моль.

Таким образом, увеличение расстояния Cr...Cr в Cr₂Ru по сравнению с Cr₂Fe приводит к более сильному «проникновению» соседних молекул друг в друга. Это, в свою очередь, делает возможным образование межмолекулярных Ru...H контактов, повышающих барьер вращения Cr колец, приводя к упорядочению структуры в кристалле.

2.7 Природа альтернирования длин связей в циклопентадиенильном лиганде в цимантрене

Возможность оценки прочности взаимодействия металла с π-системой лигандов позволяет изучать их взаимное влияние в полусэндвичевых комплексах типа “three-legged piano stool”, таких как цимантрен CrMn(CO)₃ (7), для которого были проведены прецизионные РСИ и расчет V3PW91/6-311+G(d,p). В комплексе 7

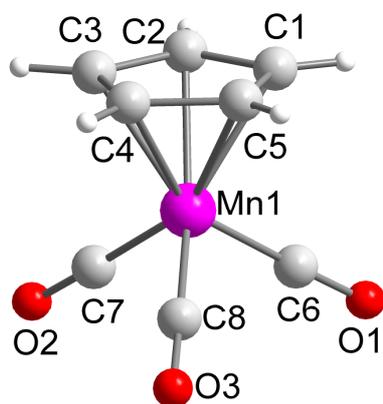


Рисунок 12. Общий вид молекулы 7.

локальная симметрия C_{5v} «верхней» части и C_{3v} «нижней» имеют только один общий элемент – плоскость (Рисунок 12). Ранее отмечалось [P.J. Fitzpatrick et al., *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2852], что в Cr лиганде цимантрена наблюдается существенное альтернирование длин связей. Согласно нашим данным при 100 К связи C(1)-C(5) и C(3)-C(4) заметно короче остальных (~1.413 против 1.4312(6) Å) при близкой длине связей Mn-C (наибольшее отклонение 0.0027(4) Å). Кристаллическая упаковка 7 образована

слабыми взаимодействиями C-H...O, H...H и C...H, энергия которых не превышает 1.5 ккал/моль. Более того, вариация длин связей C-C сохраняется и в изолированной молекуле (DFT), то есть этот эффект носит внутримолекулярный характер. Неэквивалентность атомов углерода проявляется и в их зарядах (см. Рисунок 13), а также в значениях их энергий (в DFT расчете). Атом C(2), находящийся строго в *транс*-положении к одной из CO-групп, не только несет наибольший отрицательный заряд, но и дестабилизирован по отношению к остальным атомам на 0.6-1.9 ккал/моль. Связь Mn(1)-C(2), в свою очередь, отличается от остальных по величине эллиптичности – параметру, характеризующему кривизну связевого пути (6.89 против

~3 по данным РСИ). Столь высокая эллиптичность связи Mn(1)-C(2), по-видимому, привела к неустойчивости ее КТ(3,-1). В недавнем исследовании цимантрена [L.J. Farrugia et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1251] показано, что она меняет свой тип на (3,+1) при изменении методики мультипольного уточнения, что влечет за собой ее исчезновение и изменение типа координации в смысле числа КТ(3,-1) и соответствующих связевых путей – с η^5 на η^4 . Несмотря на различия в эллиптичности, все остальные топологические параметры для связей М-С(Ср) сходны: в среднем $\rho(\mathbf{r}) \sim 0.51 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \sim 5.61 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) \sim -0.0138 \text{ а.е.}$, $E_{\text{int}} 28.6 \text{ ккал/моль}$ (РСИ). Хотя связывание Mn-Ср относится к типу η^5 , как и в случае рутеноцена, его суммарная

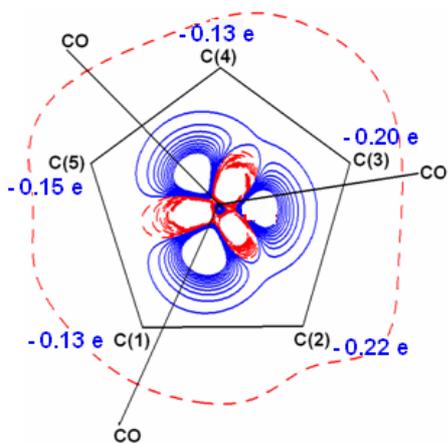


Рисунок 13. Распределение ДЭП в плоскости, параллельной Ср кольцу и отстоящей от него на 1.5 Å, в молекуле **7**, а также заряды атомов.

энергия ниже - 143.1 ккал/моль против ~183 ккал/моль в рутеноcene. При этом суммарная энергия связывания Mn(CO)₃ равна 258.0 ккал/моль, то есть связи Mn-С(CO) более прочные: в среднем $\rho(\mathbf{r}) \sim 0.99 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \sim 11.59 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) \sim -0.0763 \text{ а.е.}$, $E_{\text{int}} 86 \text{ ккал/моль}$. Следовательно, СО-лиганды оказывают решающее влияние на геометрию всего комплекса. Фрагмент (СО)₃ «проецирует» свою симметрию C_{3v} на d -орбитали атома металла, при этом более короткие связи С(3)-С(4) и С(1)-С(5) располагаются над областью разряжения, а остальные - над максимумами ДЭП вокруг атома металла, отвечающими его d -орбиталям и повторяющими симметрию нижней части комплекса (см. Рисунок 13). Донирование со связывающей орбитали $1a'^{(2)}$ на π^* Ср и обратное донирование с молекулярных орбиталей Ср на разрыхляющие орбитали $5a'^{(0)}$ определяет связывание между атомом металла и π -лигандом. Подобное расположение d -орбиталей металла, по-видимому, обуславливает удлинение связей С(1)-С(2), С(2)-С(3) и С(4)-С(5) и сокращение связей С(1)-С(5) и С(3)-С(4). Это объяснение хорошо согласуется с теоретическими данными о длинах связей и заселенностях p_π орбиталей в двух изомерах бензол(трикарбонил)хрома [А.А. Low et al., *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, *77*, 152].

Стоит отметить, что по данным КБСД, в производных цимантрена, замещенных по атомам углерода циклопентадиенильных колец, эти заместители

почти всегда располагаются антиперипланарно СО-группе. Отсюда можно заключить, что, несмотря на небольшую величину вариации зарядов и длин связей, обнаруженный эффект является общим для производных цимантрена и отчасти сказывается на реакционной способности Ср кольца.

2.8 Вариация типа координации циклопентадиенильного лиганда в титаноценгидроксилхлориде

В описанном выше комплексе **7** рассмотрен случай структурного транс-эффекта, который нарушает формальную C_{5v} симметрию π -связанного фрагмента без изменения типа связывания с металлом (с сохранением η^5 -координации). Между тем, в ряде теоретических работ [например, R.F. W. Bader et al., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5603] описаны примеры скошенных титаноценов, где влияние дополнительных лигандов

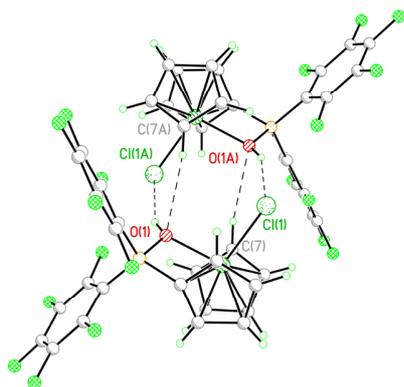


Рисунок 14. Н-связанный димер в кристалле **8**.

приводит к изменению типа координации π -лиганда.

Нам удалось экспериментально наблюдать это явление на примере сольватоморфов комплекса $(C_5H_5)_2TiCl(OH)B(C_6F_5)_2$ (**8**). В сольватоморфе с хлороформом (**8a**), для которого было проведено прецизионное РСИ, циклопентадиенильные кольца располагаются непараллельно – угол между их плоскостями составляет 43.9° . В **8a** и в других изученных нами сольватоморфах – с CCl_4 (**8b**), $CHCl_3$ (**8c**) и $C_6H_5CH_3$ (**8d**), а также в газовой фазе

(V3PW91/6-311+G(d,p)) связи С-С в Ср лигандах неэквивалентны (1.4109(10) - 1.4331(9) Å для **8a**). Длины связей Ti-C в кристалле **8a** варьируются в диапазоне 2.3056(8)-2.4142(7)Å (Таблица 2). Во всех сольватоморфах **8** Ср кольца находятся в заслоненной конформации, тогда как в газовой фазе реализуется заторможенная конформация. Анализ кристаллической упаковки для **8a-8d** показал, что вращение Ср колец в них ограничено образующимися внутри О-Н...Сl-связанного димера (Рисунок 14) слабыми межмолекулярными С-Н...О контактами (1.0 ккал/моль в **8a**). Образующие димер взаимодействия О-Н...Сl (О...Сl 3.2555(8) Å, $\rho(\mathbf{r}) \sim 0.07 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \sim 1.09 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) \sim 0.0024 \text{ а.е.}$, $E_{\text{int}} 2.1 \text{ ккал/моль}$) и С-Н...О (О...С 3.132(2) Å, $\rho(\mathbf{r}) \sim 0.04 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \sim 0.70 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) \sim 0.0019 \text{ а.е.}$, $E_{\text{int}} 1.0 \text{ ккал/моль}$) достаточно

слабые, но наличие подобного ассоциата во всех сольватоморфах вне зависимости от природы сольватной молекулы говорит о его устойчивости. Геометрия самой молекулы в сольватоморфах отличается лишь вариацией углов разворота перфторфенильных циклов.

Связь	d , Å (РСИ)	d , Å (DFT)
Ti(1)-C(1)	<u>2.3056(8)</u>	2.310
Ti(1)-C(2)	2.3328(7)	2.340
Ti(1)-C(3)	2.4142(7)	<u>2.384</u>
Ti(1)-C(4)	2.4142(7)	2.369
Ti(1)-C(5)	2.3416(7)	<u>2.304</u>
Ti(1)-C(6)	2.4014(8)	2.383
Ti(1)-C(7)	2.3827(7)	<u>2.384</u>
Ti(1)-C(8)	<u>2.3696(8)</u>	2.396
Ti(1)-C(9)	<u>2.3650(7)</u>	<u>2.356</u>
Ti(1)-C(10)	<u>2.3601(8)</u>	<u>2.365</u>

Таблица 2. Расстояния Ti-C в **8a**. Длины связей, для которых найдены КТ(3,-1), подчеркнуты.

$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \sim 4.33 \text{ eÅ}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) \sim -0.0036 \text{ а.е.}$) вовлечены лишь пять атомов углерода в изолированной молекуле (координация $\eta^2\text{-}\eta^3$) и четыре – в кристалле **8a** (координация $\eta^1\text{-}\eta^3$).

Суммарная энергия связывания атома металла с двумя Cr кольцами равна 65.2 ккал/моль (78.2 ккал/моль в расчете), что почти в 5 раз меньше, чем в рутеноцене. Меньшая энергия связывания обеспечивает большую подвижность лигандов и вариацию типа координации. При этом наличие КТ(3,-1), отвечающей связи Ti-C, не

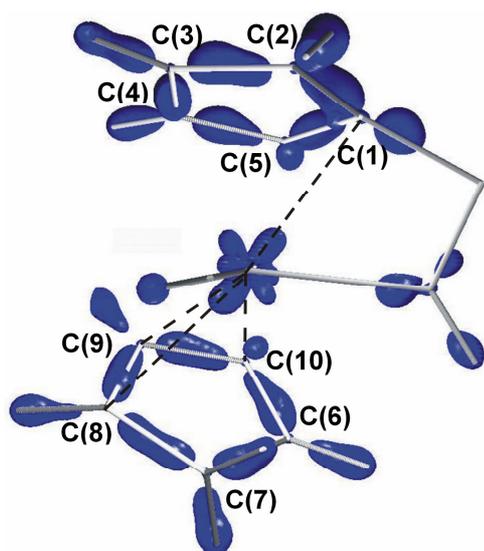


Рисунок 15. Трехмерное распределение ДЭП в кристалле **8**. Пунктиром показаны связи Ti-C, для которых локализованы КТ(3,-1)

На основании геометрических параметров связей Ti-C можно было ожидать, что атом титана связан либо со всеми атомами углерода Cr колец ($\eta^5\text{-}\eta^5$), либо с теми атомами, расстояние до которых самое короткое. Однако проведенный топологический анализ теоретической и экспериментальной $\rho(\mathbf{r})$ показал, что во взаимодействии Ti-C в комплексе **8** ($\rho(\mathbf{r}) \sim 0.33 \text{ eÅ}^{-3}$,

всегда обусловлено наиболее коротким межатомным расстоянием (Таблица 2). Это согласуется с высказанной на основе теоретических расчетов идеей о существовании длинных связывающих и коротких несвязывающих контактов металл-углерод в сходных комплексах титана.

Как и в случае цимантрена, наличие связывания Ti-C в **8a**, по-видимому, определяется ориентацией d -орбиталей атома металла, что подтверждает проведенный нами анализ трехмерного распределения ДЭП в области

фрагмента Cr_2Ti (Рисунок 15). В свою очередь, ориентация d -орбиталей атома металла определяется более прочным связыванием с хлоридным и гидроксильным лигандами. В кристалле **8a** энергия связей Ti-Cl ($\rho(\mathbf{r}) = 0.37 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 5.52 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0035 \text{ а.е.}$) и Ti-O ($\rho(\mathbf{r}) = 0.47 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 9.85 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0047 \text{ а.е.}$) составляет 20.2 ккал/моль и 32.1 ккал/моль. В газовой фазе изменение типа координации связано с разворотом Cr колец.

Неэквивалентность длин связей в Cr лиганде в **8a** также, как и в цимантроне, определяется ориентацией d -орбиталей, которую задают более прочно связанные с металлом лиганды. Однако в данном случае наблюдается еще и изменение типа координации Cr лиганда – исчезновение части КТ(3,-1) и существенное ослабление прочности взаимодействия металла с π -системой. Таким образом, изменение типа координации Cr лиганда в **8**, по-видимому, является не проблемой определения типа критической точки из-за существенной кривизны связевых путей Ti-C и близости КТ связей и циклов Ti-C₂, а следствием особенностей строения комплекса.

Экспериментальная часть

12 рентгенодифракционных экспериментов, 8 из которых прецизионные, выполнены на приборах Лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН - автоматических трехкружных дифрактометрах *Bruker SMART 1000* при температуре 120K и *Bruker SMART APEX II* при температуре 100K. Все структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов с параметрами анизотропного смещения для неводородных атомов с помощью комплекса программ SHELXTL PLUS 5.1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур исследованных соединений приведены в Таблице 3. Для получения функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в аналитическом виде проводили мультипольное уточнение данных РСИ в рамках формализма Хансена-Коппенса с помощью комплекса программ XD. Топологический анализ полученных $\rho(\mathbf{r})$ в рамках теории АМ проводили с помощью программы WinXPRO.

Квантовохимические расчеты изолированных молекул и ассоциатов проводились с помощью программ Gaussian 98 и 03 и PC GAMESS, расчет кристалла **1** проводился по программе VASP. Последующий топологический анализ теоретической функции $\rho(\mathbf{r})$ проводился с помощью программ AIM2000, MORPHY 98, AIMAll и AVINIT.

Таблица 3. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур **1-8**.

	Формула	Пр. группа, Z(Z')	T, K	θ_{\max} , °	N' (R _{int})	R ₁ ''
1	C ₁₈ H ₁₅ AuClP	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , 4(1)	100	52.50	18742 (0.0505)	0.0150
2	C ₅₂ H ₆₀ N ₄ O ₄ Zn ₂	P $\bar{1}$, 1(1/2)	100	45.06	18689 (0.0344)	0.0302
3	C ₂₉ H ₂₅ CdN ₃ O ₆	P2 ₁ /n, 4(1)	100	42.42	18622 (0.0315)	0.0142
4	C ₆ H ₁₅ GeNO ₅	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , 4(1)	120	50.00	5079 (0.0193)	0.0290
5a	C ₆₀ H ₆₄ N ₄ P ₂ Pd	P $\bar{1}$, 1(1/2)	100	50.00	25 522 (0.0314)	0.0241
5b	C ₄₈ H ₄₇ ClN ₂ P ₂ Pd	P $\bar{1}$, 2(1)	120	29.00	10 876 (0.0246)	<u>0.0423</u>
6	C ₁₀ H ₁₀ Ru	Pnma, 4(1/2)	100	60.00	6172 (0.0381)	0.0181
7	C ₈ H ₅ MnO ₃	P2 ₁ /n, 4(1)	100	55.99	10350 (0.0267)	0.0140
8a	C ₂₃ H ₁₁ BCl ₄ F ₁₀ OTi	P2 ₁ /c, 4(1)	100	55.00	32689 (0.0465)	0.0231
8b	C ₂₃ H ₁₀ BCl ₅ F ₁₀ OTi	P2 ₁ /c, 4(1)	120	27.00	5325 (0.0269)	<u>0.0442</u>
8c	C ₄₅ H ₂₁ B ₂ Cl ₅ F ₂₀ O ₂ Ti ₂	P $\bar{1}$, 2(2)	100	29.00	12271 (0.0291)	<u>0.0440</u>
8d	C _{35.75} H _{25.5} BClF ₁₀ OTi	P $\bar{1}$, 2(1)	120	29.00	8664 (0.0278)	<u>0.0533</u>

'Число независимых отражений; ''Все значения R₁, кроме подчеркнутых, получены из мультипольного уточнения.

Основные результаты и выводы

Продемонстрирована возможность оценки энергии координационных связей, образованных различными лигандами, напрямую из экспериментального распределения электронной плотности в кристалле, что существенно расширило пределы применимости корреляции Эспинозы-Моллинса-Лекомта для оценки энергии взаимодействий. Полученный набор экспериментально-теоретических данных позволил качественно и количественно охарактеризовать широкий ряд координационных связей, выделить вклады внутри- и межмолекулярных взаимодействий в стабилизацию определенной конфигурации комплекса и показать, что:

-- вариация длин мостиковых связей во фрагменте M₂(μ-X)₂ не является прямым проявлением различного механизма (дативный или обменный) их образования;

-- существенная вариация длины характерна не только для слабых координационных связей, относящихся к типу закрытых оболочек по классификации АМ (в соединениях с высоким КЧ), но и для более прочных, относящихся к промежуточному типу взаимодействий (например, трансаннулярных взаимодействий в атранах);

-- высокий барьер вращения циклопентадиенильных колец в кристаллах рутеноцена и его производных обусловлен наличием межмолекулярных взаимодействий М...Н;

-- взаимное влияние лигандов в π -комплексах обуславливает альтернирование длин связей в π -лиганде в комплексах типа “three-legged piano stool”, а также изменение типа координации циклопентадиенильного лиганда в скошенных металлоценах.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. A.O. Borissova, M.Yu. Antipin, D.S. Perekalin, K.A. Lyssenko “*The crucial role of Ru...H interactions in the crystal packing of ruthenocene and its derivatives*” CrystEngComm, **2008**, 10, 827 – 832.
2. A.O. Borissova, A.A. Korlyukov, M.Yu. Antipin, K.A. Lyssenko “*Estimation of Dissociation Energy in Donor–Acceptor Complex AuCl·PPh₃ via Topological Analysis of the Experimental Electron Density Distribution Function*” J. Phys. Chem. A, **2008**, 112, 11519-11522.
3. T.A. Peganova, A.V. Valyaeva, A.M. Kalsin, P.V. Petrovskii, A.O. Borissova, K.A. Lyssenko, N.A. Ustynyuk “*Synthesis of Aminoiminophosphoranate Complexes of Palladium and Platinum and X-ray Diffractonal Investigation of the Weak C–H...Pd Interactions Affecting the Geometry of the PdNPN Metallacycles*” Organometallics, **2009**, 28, 3021–3028.
4. A.O. Borissova, M.Yu. Antipin, K.A. Lyssenko “*Mutual Influence of Cyclopentadienyl and Carbonyl Ligands in Cymantrene: QTAIM Study*” J. Phys. Chem. A, **2009**, 113, 10845-10851.
5. A.O. Borissova, K.A. Lyssenko “*Chemical bonding in complexes with high coordination numbers: a charge density study*” Mend. Commun., **2011**, 21, 160-162.